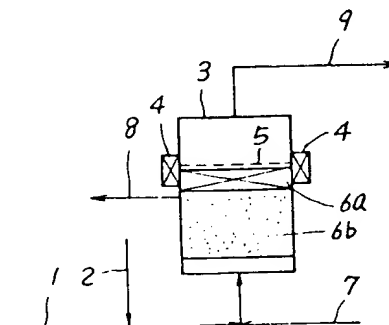


(54) TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING PHOSPHORIC ACID

- (11) 58-210893 (A) (43) 8.12.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-95378 (22) 3.6.1982
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K. (72) HIDEKI KAMIYOSHI(1)
 (51) Int. Cl. C02F1/58

PURPOSE: To treat waste water contg. phosphate from a low concn. to a high concn. efficiently by passing the water to be treated through a layer of a filter medium consisting of a granular magnetic material formed with an insoluble Ca salt film in the presence of Ca salt while fixing the downstream part thereof in a magnetic field.

CONSTITUTION: Waste water contg. phosphate is introduced into a crystallization tank 3 while said waste water is mixed with Ca salt 2 contg. Ca of reaction equiv. or above in accordance with the content of phosphate through a line 1. A magnet 4 and a metallic screen 5 which excites a magnetic field with said magnet are provided in the tank 3, and a granular filter medium 6 formed of a film of insoluble Ca salt prior to passing of the water to be treated is packed in said tank. Therefore, the phosphates in the waste water, the added Ca salt 2 and the film on the surface of the medium 6 react in the tank 3 and form hydroxy apatite which deposits as a crystal on the surface film of the medium 6. The upper part is fixed by the magnetic field formed by the magnet 4 and the screen 5 in this state, thereby forming a fixed bed 6a and a fluidized bed 6b.

**(54) TREATMENT OF WASTE WATER OF WET STACK GAS DESULFURIZATION**

- (11) 58-210894 (A) (43) 8.12.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-93152 (22) 2.6.1982
 (71) HITACHI PLANT KENSETSU K.K. (72) TADASHI YAMAZAKI(1)
 (51) Int. Cl. C02F1/70

PURPOSE: To prevent scale trouble and to reduce the required amt. of a neutralizing chemical by adding nitrous acid or water soluble nitrite to waste water of dust removal discharged from a gas cooling and dust removing stage for desulfurization of waste gas and decomposing the sulfur contg. nitrogen compd. in the waste water then subjecting the waste water to a denitrification treatment.

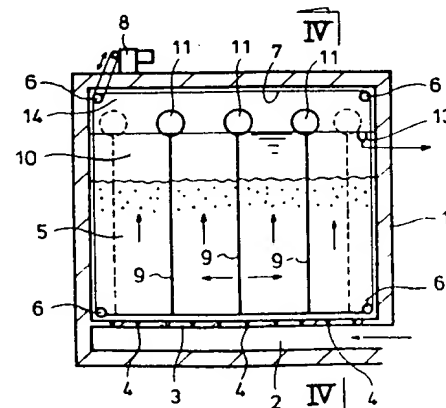
CONSTITUTION: The waste water of desulfurization discharged in the stage of wet desulfurization for waste gas by a lime gypsum method for waste gas contg. SO_x is cleaned up. Nitrous acid or water soluble nitrite is added to the waste water of dust removal discharged from the gas cooling and dust removing stage for desulfurization of the waste gas in this state to decompose nitrogen compds. containing a sulfur atom in a form of imide and amide. The waste water of dust removal subjected to such decomposition treatment is joined with the waste water of the other stage of the desulfurization for waste gas. If the waste water is thereafter subjected to the denitrification treatment by an ordinary biological method and a chemical oxidation method, the nitrogen compd. is decomposed as the waste water does not contain hardly decomposable oxide containing a sulfur atom.

(54) TREATMENT DEVICE FOR WASTE WATER

- (11) 58-210895 (A) (43) 8.12.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-95475 (22) 3.6.1982
 (71) ISHIKAWAJIMA HARIMA JUKOGYO K.K. (72) KOUICHI MOGI
 (51) Int. Cl. C02F3/08

PURPOSE: To solve the nonuniformity in flowing, the detention of generated gas, etc. with less energy by providing a moving body which moves back and forth along the bottom part in a treatment tank for waste water, a float which floats on the water to be treated and a wire rod extended between the moving body and the float.

CONSTITUTION: Waste water from an inflow port 2 flows through the water flow holes 4 of a bottom plate 3 and while the water passes in upward current among packing materials 5, the water is treated biologically. The treated water arrives at a cleaning zone 10 and is removed as treated water from an intake port 13. A driving device 8 keeps rotation reiteratively during this time to move a moving table 7 back and forth. The bottom end of a wire rod 9 moves back and forth together with the table 7 according to the forward and backward movement thereof, and a float 11 moves transversely as well as shown by broken lines. Therefore, the materials 5 are sheared and loosened to release the gas detained therein and to fluidize the waste water uniformly.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—210893

⑤ Int. Cl.³
C 02 F 1/58

識別記号
CDQ

庁内整理番号
6923—4D

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ リン酸含有廃水の処理方法

⑯ 特 願 昭57—95378

⑰ 出 願 昭57(1982)6月3日

⑱ 発 明 者 神吉秀起
神戸市垂水区東舞子町5丁目15
番207号

⑲ 発 明 者 中川平安

横浜市旭区二俣川1丁目49番2
号

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 坂間暁 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸含有廃水の処理方法

2. 特許請求の範囲

カルシウム塩の存在下で表面に不溶性カルシウム塩被膜を形成させた粉末状又は粒状の磁性体又は磁性体を含む固形物からなる濾材の層に同濾材層の少なくとも下流部分を磁場中において固定化させた状態で被処理水を通過接触せしめ同濾材表面にヒドロキシアパタイトの結晶を析出させて被処理水中のリン酸を除去することを特徴とするリン酸含有廃水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、上水、下水、し尿廃水、工業用水、工業廃水、ボイラー用水など液中に存在するリン酸塩類を除去する方法に関する。

一般的に、排水中に存在する無機性のリン酸塩としてオルトリン酸塩や各種重合リン酸塩、また有機リン酸塩などが閉鎖水域での富栄養化

現象を招くものとされる一方、用水として使用する場合装置配管内のスライム、スケール生成の原因となって事故発生を招いている。

これらのリン酸塩類を除去する方法としてリン酸塩類を含む水をカルシウムの存在下でリン酸カルシウムを含む鉱石（たとえばリン鉱石、骨灰など）と接触させる方法が提案されている（Dispersion Abstracts International, Vol. 30, No. 12, Part I）。この方法は水中に含まれるリン酸イオンをヒドロキシアパタイト等のリン酸カルシウム化合物にして結晶種に晶析させることにより除去するものであって、運転方法が従来の凝集方法と比べて簡単で、処理効率も優れている。しかしこの方法で用いられるリン鉱石は産地によって差があり、組成が一定せず結晶種として使用できないものも多い。即ちリン鉱石そのものがもろくて外力を加えれば微細な粉末となりやすく、被処理水中に懸濁すれば、固液分離が極めて難しいという性質がある。従って当該鉱

石を結晶種として用いるには、結晶種同志の衝突、摩耗を避けるために固定層の型で被処理水と接触させる方法がとられている。しかしこの場合でも被処理水の通水倍量(通水量と充填材の比)を増すにつれて処理水中にリンが除去されないまま漏出し、定期的に充てん材を交換しなければならぬという欠点がある。また流動状態で上記鉱石を用いる場合には砕けやすいため結晶種濃度を高くすることが難しい。このため結晶析出速度が遅く、装置規模も大きくなるという欠点がある。この場合の結晶種濃度は高々2~10g/lである。

本発明は、カルシウム塩の存在下で表面に不溶性カルシウム塩被膜を形成させた粉末状又は粒状の磁性体又は磁性体を含む固形物からなる濾材の層に同濾材層の少なくとも下流部分を磁場中において固定化させた状態で被処理水を通過接触せしめ同濾材表面にヒドロキシアパタイトの結晶を析出させて被処理水中のリン酸を除去

することを特徴とするリン酸含有廃水の処理方法に係り、その目的とするところは、上記従来方法の欠点を解消し、低濃度から高濃度のリン酸塩含有排水のいずれにも適用でき、被処理水の通水量に関係なく、処理水中のリン酸塩濃度が低レベルで安定して得られ、処理装置を著しく小型化、簡素化できるとともに、スラッジの発生が極めて少なく、装置の運転を停止することなく、充填材の交換ができる処理方法を提案することにある。

次に本発明方法の一実施例を図面に落いて説明する。

リン酸塩類を含む被処理水は、ライン1を経てリン酸塩含有量に対応して反応当量以上のカルシウムを含むカルシウム塩2と混合しながら品析槽3に導入される。品析槽3には磁石4とそれによって磁界を助起する金属性のスクリーン5が備えられている。また被処理水を通過する前に品析槽3には不溶性カルシウム塩(例

えば CaCO_3 、 CaSO_4 、 CaF_2 、好ましくはヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、フルオロアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ の被膜を形成させた粉末状又は粒状の濾材6が充填されている。当該濾材6は粉末状又は粒状の磁性体(たとえば α -、 γ -、 δ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH などの難水溶性が適する)、磁性体を含む粉末状又は粒状固形物(例えば磁鉄鉱など)、又は磁性体を担持させた粉末状又は粒状固形物(ポリエチレン、ポリスチレン、塩ビなどの固形物表面に磁性体を固着させたものなどが適する。)である。これらの濾材の粒子径は槽内で流動させる点から2mm以下が望ましく、これに対応する金属スクリーン5のメッシュは50~200meshが適する。

品析槽3では被処理水に含まれるリン酸塩類と添加されたカルシウム2および濾材6の表面被膜と反応し、ヒドロキシアパタイトが生成し濾材6の表面被膜に結晶として析出する。このとき濾材6は被処理水によって下部および中間

部は流動し、上部は磁石4およびスクリーン5によって形成された磁場のため固定され、それぞれ固定層6a及び流動層6bを形成する。ヒドロキシアパタイトの結晶析出にともない被処理水中のリン酸塩濃度は低減されて処理水として品析槽3からライン9に流出する。

品析槽内のpHは7~10で可能であるが、好ましくは8.0~8.5に保持される。この理由は、ヒドロキシアパタイトの生成反応はpH7以上で起き、pH10以上になると金属水酸化物が発生しヒドロキシアパタイト以外のスケールが生成されて余剰汚泥量を増大させるからである。また放流水のpHの規制値が通常5.5~8.6であるところから予じめ品析反応のpHを8.0~8.5とすれば品析反応後pH調整しなくてもすむという利点がある。

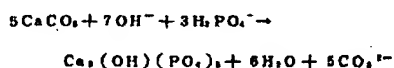
被処理水の通水倍量が増加するに伴ない、処理水中のリン酸塩濃度が増加する可能性がある場合は新しい濾材をライン7から補充しながら

槽内の濾材を連続的又は断続的にライン8から排出する。

晶析槽内の濾材の濃度は50～200g/lの範囲で調整する。

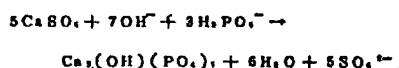
このような方法において濾材の表面被膜上で被処理水のリン酸塩は次のように反応する。

④ CaCO_3 被膜の場合 初期反応は次のとおりである。



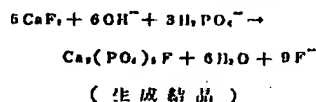
(生成結晶)

⑤ CaSO_4 被膜の場合 初期反応は次のとおりである。

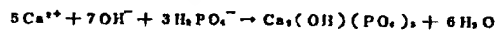


(生成結晶)

⑥ CaF_2 被膜の場合 初期反応は次のとおりである。



ついで上記のヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 結晶又はフロオロアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ は表面被膜上で種晶として作用し、



で代表される被処理水からのヒドロキシアパタイト晶析反応を促進し、表面被膜上にヒドロキシアパタイト結晶群を発生せしめる。

濾材の表面被膜が既にヒドロキシアパタイトで覆われている場合は上記④、⑤、⑥の初期反応はなく、直ちにヒドロキシアパタイト結晶群が表面被膜上に析出する。

なお鉄などの磁性体成分は、上記の晶析反応にはまったく関与せず、(鉄が水中に溶解してリン酸塩と反応することはない。)上記不溶性カルシウム塩の担体として作用している。

このように本方法によれば、晶析槽下部およ

び中間部では濾材が流動しながら、上部では磁場により固定されるため、種晶としての濾材濃度を著しく高められるとともに、晶析槽上部が固定層となって CaF_2 微結晶を逃さず濾過できる。さらに晶析槽下部および中間部では濾材が流動しているので、濾材の排出および補充が被処理水を通水中でも可能である。

以上実施例で詳述したように、本発明方法によれば、次のような長所がある。

(1) ヒドロキシアパタイトの晶析速度は次式で表わされる。

$$-\frac{dc}{dt} = K(C - C^*)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに K : 晶析速度定数 (l/mg-h)

K は種晶表面積 A と種晶濃度 C_d に比例する。即ち

$$K \propto A, A \propto C_d \therefore C \propto C_d$$

t : 経過時間 (h)

C : $t = 0$ のときの F 濃度 (mg/l)

C^* : $t = \infty$ のときの F 濃度 (mg/l)

上記(1)式で判るように晶析速度は種晶濃度と種晶表面積に比例する。つまり種晶固有の表面積が大きいもの程、即ち粒子径が小さければある程有利で、種晶濃度が高ければ高い程有利である。本発明では種晶固有の表面積を大きくとれるとともに、種晶濃度を従来方法にくらべて5～2.0倍高めることができるので、装置の小型化が計れる。

また低濃度リン酸塩含有廃水でも晶析速度を高めることができ、不溶性リン酸塩と種晶との接触頻度が高いので、種晶上に析出しやすく、液中を浮遊する微細なヒドロキシアパタイトを生成せしめることが少ない。

(2) 被処理水の通水を停止することなく、肥大化した種晶を連続的又は断続的に入れ換えることができ、これによって被処理水の通水量に関係なく、処理水中のリン酸塩濃度が低レベルで安定して得られる。

経過日数	被処理水 PO_4^{3-} 濃度 ¹⁾	リン鉱石 ²⁾ 接触法 処理水 PO_4^{3-} 濃度	本発明法 ³⁾ 処理水 PO_4^{3-} 濃度
1日	5 ppm	0.2	0.2
2	5	0.3	0.2
5	5	0.5	0.3
10	5	1.2	0.3

1) NaOHでpHを8.5に調整。 $\text{Ca}/\text{PO}_4^{3-}=10$ 、 $\text{HCO}_3^{2-}=1000\text{ppm}$ に調整。添加Ca塩は CaCl_2 で140ppmとした。

2) 150～200メッシュ、ヨルダン藍。水の滞留時間は20分間(空間速度SV=3 l/h)。

3) 60～200メッシュ、マグネタイト(Fe_3O_4)にヒドロキシアパタイトの被膜を形成せしめたもの。磁界の強さは0.5～1(Oe)。水の滞留時間は5分間(SV=12 l/h)。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施例を示すフローチャートである。

3…品析槽、4…磁石、5…金属スクリーン、

なお下流側に形成される固定層では被処理水の過水中に濾材を入れかえることは困難であるが、固定層は薄いゾーンであるので、全体に占める割合はごく少ない。

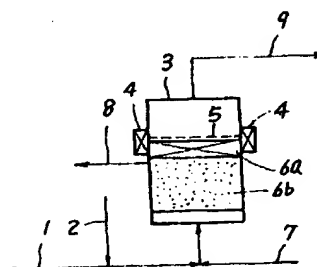
(3) ヒドロキシアパタイト結晶は、ち密な固形物質であるためスラッジの発生量が極めて少ない。

(4) 槽内の濾過作用によりヒドロキシアパタイト微結晶が生成しても処理水中に離出することを防止できる。それによって被処理水のリン酸塩濃度が安定して得られる。また後処理が不要である。

従来リン鉱石接触法と本発明の処理比較例を第1表に示した。なお本発明方法では、ヒドロキシアパタイトの被膜をマグネタイト上に形成せしめるには、60～200メッシュのマグネタイトを被処理水(PO_4^{3-} 5ppm)に CaCl_2 140ppmを添加しながら接触させ調整した。目視上マグネタイトの表面が黒色から白色となったものを濾品として使った。

6 a…固定層、6 b…流動層。

代理人 坂 間 曉



第1図